

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-188241

(43)Date of publication of application : 16.08.1991

(51)Int.Cl. C22C 38/00  
C22C 33/02

(21)Application number : 01-326479 (71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 15.12.1989 (72)Inventor : HIROZAWA SATORU  
TOKUHARA HIROKI  
MAKITA AKIRA

## (54) SINTERED PERMANENT MAGNET MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the corrosion resistance of a magnet without deteriorating its characteristics by forming the sintered permanent magnet material of specified at% of rare earths, Cu, Al, halogens, Fe and Co.

CONSTITUTION: A sintered permanent magnet material is incorporated with, by atom, 13 to 16% rare earths, R. R denotes Pr, Nd, Dy, Tb and impurity rare earths, and they have the relationship in inequality I with one another. Furthermore, 6 to 9% B, 0.01 to 0.5% Cu, 0.1 to 2% Al and 0.01 to 1.0% X are incorporated thereto. X denotes at least one kind among F, Cl, Br and I.

Moreover, 75.5 to 81% Fe and Co are incorporated thereto. Both have the relationship in inequality II. In this way, the deterioration of the deflective strength of a magnet when exposed to high temp. high humidity environments can be improved.

$$0.8 \leq (Pr + Nd + Dy + Tb) / R \leq 1.0$$

$$0 \leq Co / (Fe + Co) \leq 0.4$$

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3009687号  
(P3009687)

(45) 発行日 平成12年2月14日 (2000. 2. 14)

(24) 登録日 平成11年12月3日 (1999. 12. 3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 2 2 C 38/00  
33/02  
H 0 1 F 1/053

識別記号  
3 0 3

F I  
C 2 2 C 38/00  
33/02  
H 0 1 F 1/04  
3 0 3 D  
H  
H

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平1-326479  
(22) 出願日 平成1年12月15日 (1989. 12. 15)  
(65) 公開番号 特開平3-188241  
(43) 公開日 平成3年8月16日 (1991. 8. 16)  
審査請求日 平成5年4月19日 (1993. 4. 19)  
審判番号 平9-15580  
審判請求日 平成9年9月18日 (1997. 9. 18)

(73) 特許権者 999999999  
住友特殊金属株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号  
(72) 発明者 広沢 哲  
大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17  
住友特殊金属株式会社山崎製作所内  
(72) 発明者 徳原 宏樹  
大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17  
住友特殊金属株式会社山崎製作所内  
(74) 代理人 999999999  
弁理士 押田 良久

合議体  
審判長 松本 悟  
審判官 鈴木 正紀  
審判官 金澤 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐食性焼結永久磁石材料の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類R 13at%~16at%、

但し、RはPr、Ndの1種又は2種であるか、あるいは前記元素に加えDy、Tbの1種又は2種および不可避免的不純物として含まれる他の希土類からなり、2種以上の場合、

$0.8 \leq (\text{Pr} + \text{Nd} + \text{Dy} + \text{Tb}) / \text{R} \leq 1.0$  を満足、

B 6at%~9at%、

Cu 0.01at%~0.5at%、Al 0.1at%~2at%、

X 0.01at%~1.0at%、

但し、Xはハロゲン元素F、Cl、Br、Iのうち少なくとも1種、

残部FeおよびCo 71.5at%~81at%、

但し、 $0 \leq \text{Co} / (\text{Fe} + \text{Co}) \leq 0.4$ 、

からなり、前記Cu及びAlとともにXが焼結体中のRに富

2

む粒界析出相に含有される焼結永久磁石材料の製造に際し、

前記Xを除く元素からなる合金を粗粉碎する工程、  
得られた粗粉碎粉末をジェットミルにより微粉碎する工程、

さらに、得られた微粉碎粉末を磁界中で加圧成形、焼結、熱処理する工程において、前記粗粉碎粉末又は微粉碎粉末にXをハロゲン化物として添加する高耐食性焼結永久磁石材料の製造方法。

10 【発明の詳細な説明】

発明の属する技術分野

この発明は、高い磁石特性を有するFe-B-R系焼結永久磁石材料の耐食性を向上させた組成からなる焼結永久磁石材料の製造方法に係り、Cu、Al、ハロゲン元素を必須元素として、ハロゲン元素をハロゲン化物としてジ

ジェットミル微粉碎工程前後の合金粉末に添加して、組成的に材料自体の耐食性を向上させ、材料表面に設けた耐食性膜の耐剥離性を向上させ、特に、厚みの薄い磁石材料の抗折力の低下を防止した高耐食性Fe-B-R系統結永久磁石材料の製造方法に関する。

#### 従来の技術

永久磁石材料は一般家庭の各種電器製品から、自動車や通信器部品、大型コンピュータの周辺端末機まで、幅広い分野で使われる極めて重要な電気・電子材料の一つである。

近年の電気・電子機器の高性能化・小型化の要求に伴い、永久磁石もまた高性能化が求められている。従来はこのような要求に応える永久磁石として希土類コバルト磁石が知られていたが、希土類コバルト磁石は希土類として、希土類鉱石中にあまり含まれておらず、高価なSmを多量に必要とし、またCoを50～60wt%も必要としていた。

出願人は先に、資源的に稀少で高価なSmやCo必須とせず、かつ希土類元素として、希土類鉱石中に含まれているNdやPrのような軽希土類元素を中心元素とし、さらに鉄とボロンを用いることにより、すぐれた磁気特性を有する一軸性の磁気異方性を持った、鉄・ボロン・希土類Rを必須元素とする三元化合物の存在を見出し、従来の希土類コバルト磁石の有する最大エネルギー積を大きく越える高い永久磁石特性の有するFe-B-R系磁気異方性焼結磁石を提案した（特公昭61-34242号、特開昭59-89401号、特開昭60-34005号）。

Fe-B-R系磁石は、Sm-Co系磁石に比べて湿度の高い環境では錆易い性質があり、電子機器用の一般的な用途には耐食性改善のため各種の表面処理を施して使用する必要がある。

これまで表面処理としては、Niめっき（特開昭60-54406号、特開昭63-254702号）、樹脂塗装（特開昭60-63901号）、イオンブレーティング（特開昭61-166116号）、電着塗装（特開昭61-130453号、特開昭63-150905号、特開昭63-217601号）等、各種の方法が提案されている。

#### 発明が解決しようとする課題

しかし、これらの方法も種々改善がなされてきたが、なお耐食性が十分でなく苛酷な環境条件での長時間使用ができない問題があった。

これはどのような表面処理でも完全無欠ではなく、表面被膜に微少な空孔やピンホールが存在し、そこから水や水蒸気、酸素が磁石の表面まで侵入することにより、希土類元素や鉄の錆が生成されることによる。

すなわち、錆が生成されるため、表面被膜が破れたり、浮き上ることにより、表面被膜の剥離に到り、磁石の特性が劣化したり、剥離した被膜や錆が電子機器の機能を障害する。

また、高温多湿の環境下では水分子が被膜を透過する

ため磁石中のNdに富む粒界相が水酸化物に変じて結晶粒が離脱し、水酸化に伴う粒界相の体積膨張のため、クラックが発生し、腐食が次々に内部に進行し、用途によって厚みが薄い磁石では抗折力が低下、また被膜の密着力も低下する問題があった。

Fe-B-R系系統結磁石の耐食性を改善する方法としては、表面処理によらず磁石素材そのものの耐食性を改善することも提案されている。例えば、低B組成にすることや（日本金属学会秋季大会（1987年10月）No.60

4）、Co、Alを添加すること（特開昭63-38555号）等がある。

しかしながら、組成変更前に比べて相対的に耐食性が改善されることはあっても表面処理が不要となるような根本的な改善には到っていない。また、組成の変更によりiHcが低下したり、良好な磁石特性の得られる熱処理条件が厳しくなる等の問題があった。

この発明は、かかる現状に鑑み、上記各問題点を解消、すなわち、Fe-B-R系統結磁石の組成的改良並びに製造的改良により、磁石の特性を劣化させることなく耐食性を向上させ、耐食性被膜の剥離や密着力の低下を防止でき、特に、薄物磁石が高温多湿の環境に長時間晒されても安定した耐食性並びに磁石特性を保持できるFe-B-R系統結永久磁石材料の製造方法の提供を目的としている。

#### 課題を解決するための手段

発明者らは、Fe-B-R系永久磁石において、耐食性の向上を図ることを目的に、組成的な検討を重ねた結果、Cu及びAlとともに、ハロゲン元素を複合添加することにより、焼結体中の例えばNdに富む粒界析出相に含有されて粒界優先腐食が防止され、これを含有しないものと比較して、材料自体の錆び発生は大きく減少しないが、表面処理による耐食性被膜の密着力が向上して耐候性が著しく向上し、特に、薄物磁石が高温多湿の環境に長時間晒されても、抗折強度の低下がなく安定した耐食性並びに磁石特性を保持できることを知見した。

さらに、発明者らは、Fe-B-R系永久磁石において、耐食性の向上を図ることを目的に、製造的改良について検討を重ねた結果、上記の組成的改良を行った合金粉末の微粉碎工程でジェットミルを使用すること、すなわち、粗粉碎粉にハロゲン元素をハロゲン化物として添加した後、ジェットミルで微粉碎するか、あるいはジェットミルで微粉碎した後、微粉碎粉にハロゲン元素をハロゲン化物として添加することにより、Cu及びAlとともにハロゲン元素が焼結体中のRに富む粒界析出相に含有されやすくなり、その結果、粒界優先腐食が防止されることを知見し、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、  
希土類R 13at%～16at%、

但し、RはPr、Ndの1種又は2種であるか、あるいは前記元素に加えDy、Tbの1種又は2種および不可避的不

純物として含まれる他の希土類からなり、2種以上の場合、

$0.8 \leq (\text{Pr} + \text{Nd} + \text{Dy} + \text{Tb}) / \text{R} \leq 1.0$ を満足、

B 6at%~9at%、

Cu 0.01at%~0.5at%、Al 0.1at%~2at%、

X 0.01at%~1.0at%、

但し、Xはハロゲン元素F、Cl、Br、Iのうち少なくとも1種、残部FeおよびCo 71.5at%~81at%、

但し、 $0 \leq \text{Co} / (\text{Fe} + \text{Co}) \leq 0.4$ 、

からなり、前記Cu及びAlとともにXが焼結体中のRに富む粒界析出相に含有される焼結永久磁石材料の製造に際し、

前記Xを除く元素からなる合金を粗粉碎する工程、

得られた粗粉碎粉末をジェットミルにより微粉碎する工程、

さらに、得られた微粉碎粉末を磁界中で加圧成形、焼結、熱処理する工程において、前記粗粉碎粉末又は微粉碎粉末にXをハロゲン化合物として添加する高耐食性焼結永久磁石材料の製造方法である。

発明の実施の形態

成分組成の限定理由

この発明において、希土類Rは、通常はPr、Ndのいずれか1種を用いれば足りるが、原料入手の都合等に応じてこれらの混合物(シジム等)を用いてもよく、また、Pr、Ndの1種又は2種に加えてDy、Tbの1種又は2種および不可避的不純物として含まれる他の希土類からなる構成でも良く、2種以上の場合、

$0.8 \leq (\text{Pr} + \text{Nd} + \text{Dy} + \text{Tb}) / \text{R} \leq 1.0$ を満足すればよい。

すなわち、この発明ではRとしてNd、Prの1種又は2種だけで高保磁力を得るが、必要に応じて、実施例のNd + DyまたはNd + Pr + Dyのごとく、前記Nd、Prを僅かなDy、Tbで置換することにより、保磁力増加の効果が一層高められる。

Rは、13at%未満では、この発明の特徴である15kOe以上の高い保磁力が得られず、また、16at%を超えると、残留磁束密度(Br)が低下して(BH)max 20MGOe以上が得られないため、13at%~16at%の範囲とする。

Rが15at%~16at%の範囲は、(BH)maxを低下させることなく、18kOe以上の保磁力が得られ、特に好ましい範囲である。

Bは、この発明において、20MGOe以上の最大エネルギー積と15kOe以上の保磁力を得るためには、6at%以上の添加が必要であるが、9at%を超えると残留磁束密度の低下が見られるため、6at%~9at%とする。

Cuは、保磁力の向上効果を有しかつ下記ハロゲン元素とともに耐食性の向上効果を有し、かかる効果を得るのに0.01at%以上の添加が必要であるが、0.5at%を超えて添加すると、減磁曲線の角型性の低下をもたらすため、Cuは0.01at%~0.5at%の範囲とする。特に、良好な減磁曲線の角型性が得られるCuの添加範囲は0.02at%

~0.09at%である。

Alは、保磁力の向上効果を有しかつ下記ハロゲン元素とともに耐食性の向上効果を有し、かかる効果を得るのに0.1at%以上の添加が必要であるが、2at%を超えて添加すると、最大エネルギー積の低下をもたらすばかりでなく、キュリー温度の大幅な低下により熱的安定性が著しく劣化するため、Alは0.1at%~2at%の範囲とする。

この発明の特徴のひとつであるハロゲン元素Xの添加により、前記Cu、Alとともに焼結体中のRに富む粒界析出相に含有されて、粒界優先腐食が防止され、すなわち、Cu、AlさらにはC、O<sub>2</sub>とハロゲン元素Xを共存するRリッチ二次相がR<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Bからなる主相の周囲に分散することにより、Rリッチ相が優先的に腐食されることなくR<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Bも同時に腐食されるようになり、結晶粒が脱落するような粒界腐食が起こらないため、表面処理による耐食性被膜の密着力が向上して耐候性が著しく向上する。また、水酸化にともなう粒界析出相の膨張を抑制し、クラック発生にともなう強度低下を防止する。

また、前記粒界優先腐食の防止には、ハロゲン元素Xの80%以上が、焼結体中のRに富む粒界析出相に含有される必要がある。

ハロゲン元素Xは、F、Cl、Br、Iのうち少なくとも1種であり、上述の効果を得るには0.01at%以上の添加が必要であるが、1.0at%を超えて添加すると、焼結性が阻害されて磁石特性が劣化するため、0.01at%~1.0at%の範囲とする。

この発明の永久磁石において上記各元素の含有残余をFeが占める。すなわち、71.5at%~81at%の範囲である。また、Feの一部をCoで置換でき、Coは、Fe-B-R系永久磁石のキュリー温度を高め残留磁束密度の温度特性を改善し、耐食性を向上させる効果を有するが、Coを添加するとiHcが低下する難点があり、置換量は $0 \leq \text{Co} / (\text{Fe} + \text{Co}) \leq 0.4$ の範囲が好ましい。

この発明の永久磁石を製造する場合は、その製造工程によりO<sub>2</sub>やCが含有される場合がある。すなわち、原料、溶解、粉碎、焼結、熱処理などの各工程から混入する場合があり、O<sub>2</sub>は、2000ppm以上の含有は前述の如く粒界優先腐食の防止効果があり、8000ppmを超すと残留磁束密度が低下したり、高い焼結密度が得られる焼結温度も狭くなり、製造性が悪くなるため、2000~8000ppmの含有が好ましい。

また、Cも原料中から混入したり、粉末の成形性を向上させるためにバインダーや潤滑材として添加する場合があるが、200ppm以上の含有は前述の如く粒界優先腐食の防止効果があり、2000ppmを超えると高保磁力(iHc)が得られないため、200~2000ppmの含有が好ましい。

製造方法  
この発明による上記組成からなる永久磁石は、後述する方法によって磁気異方性焼結磁石としてすぐれた耐食性と磁石特性を発揮する。

まず、出発原料となるFe-B-R組成の合金粉末を得る。

通常の合金溶解後、例えば、鑄造等、アモルファス状態とならない条件で冷却して得た合金鑄塊を粉碎して分級、配合等により合金粉末化してもよく、あるいは希土類酸化物から直接還元法（特開昭59-219404号）によって得た合金粉末を用いることができる。

後述の粗粉碎と微粉碎の工程を経た合金粉末の平均粒度は、0.5~10 $\mu$ mの範囲とする。すぐれた磁石特性を得るためには、平均粒度1.0~5 $\mu$ mが最も望ましい。

粗粉碎は、ジョークラッシャー、スタンプミル、ディスクミル等により粗粉碎する。微粉碎は、溶媒中で粉碎する湿式粉碎でも、N<sub>2</sub>ガス等の雰囲気乾中で粉碎する乾式粉碎のいずれでも可能であるが、この発明は、より高い保磁力を得ることが可能な粉末粒度の揃った粉末が得られるジェットミルによる粉碎を用いる。

特に、この発明において、ジェットミル粉碎前の粗粉碎合金粉末に、LiX等のハロゲン化物としてハロゲン元素Xを添加するか、あるいはジェットミルで微粉碎された微粉碎合金粉末に、LiX等のハロゲン化物としての形でハロゲン元素Xを添加混合することにより、焼結体中のRに富む粒界析出相に含有されやすくなり、ハロゲン元素Xの80%以上が、焼結体中のRに富む粒界析出相に含有され、粒界優先腐食が防止される。

また、ハロゲン元素Xの添加はLiXやLiF、AlF<sub>3</sub>等の弗化物、AlX<sub>3</sub>、MAlX<sub>3</sub>（Mは金属元素K、Ca、Co、Cr等）、Li<sub>2</sub>MF<sub>6</sub>等のハロゲン化物としての形で行うのがよく、吸湿性のあるRCl<sub>2</sub>、RCl<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>等は、湿気の高い工場環境では吸湿してかたまりとなり流動性が低下するので好ましくなく、特にLiXは吸湿性がなく、Liのみが製造工程中に消失するため、工業生産上で好ましい。

一例を示すと、粉碎工程は、粗粉碎と微粉碎の工程よりなり、ジョークラッシャー、スタンプミル、ディスクミル等により-35mesh程度まで粗粉碎後、粗粉碎工程終了後、微粉碎前に、ハロゲン元素XをLiF、AlF<sub>3</sub>、AlX<sub>3</sub>、MAlX<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>MF<sub>6</sub>等を添加し、ジェットミルにより数 $\mu$ mの微粉碎を行なう微粉碎工程においてこれらの添加物が微細化されRリッチ相に均一に分散させることができる。

また、上記の粗粉碎後、ジェットミルにより数 $\mu$ mの微粉碎を行なった微粉碎粉に、ハロゲン元素XをLiX、AlF<sub>3</sub>、AlX<sub>3</sub>、MAlX<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>MF<sub>6</sub>等の粉末と混合することによってRリッチ相に均一に分散させることができる。

次に合金粉末を成形するが、成形方法は通常の粉末冶金法と同様に行なうことができ、加圧成形が好ましく、異方性とするためには、例えば、合金粉末を5kOe以上の磁界中で0.5~3.0ton/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧する。

成型体の焼結は、通常の還元性ないし非酸化性雰囲気中で所定温度、900~1200°Cにて焼結するとよい。

例えば、この成型体を10<sup>-3</sup>Torr以下の真空中ないし、

1~76Torr、純度99%以上の不活性ガスないし還元性ガス雰囲気中で900~1200°Cの温度範囲で0.5~4時間焼結する。

なお、焼結は、所定の結晶粒径、焼結密度が得られるよう温度、時間等の条件を調節して行なう。

焼結体の密度は理論密度（比）の95%以上が磁気特性、耐食性及び抗折強度上好しく、例えば、焼結温度1040~1160°Cで、密度7.2g/cm<sup>3</sup>以上が得られ、これは理論密度の95%以上に相当する。さらに、1060~1120°Cの焼結では、理論密度比99%以上にも達し、特に好ましい。

得られた焼結体は、430°C~900°C、0.1時間~10時間の条件で熱処理する。かかる熱処理は、例えば真空ないし不活性ガスないし還元性ガス雰囲気中で行う。また、所定温度に一定に保持してもよく、またかかる温度範囲内であれば、徐冷したり、あるいは、該温度範囲内で焼結後一旦650~900°Cの温度に5分から10時間保持し、上段よりも低い温度で熱処理を行なう2段以上の多段時効処理も有効である。

得られた磁石体表面に、耐食性を高めるため、無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆したり、あるいは樹脂層等を被覆したり、さらにはアルミクロメート処理するなど、耐食性被覆層処理する。

#### 実施例

##### 実施例1

純度97wt%のNd、Dy、電解鉄及びBとして、市販のフェロボン（JIS G 2318 FBL1相当）、純Cu、純Alを用いて、

Nd<sub>4.1</sub>, Dy<sub>0.1</sub>, Fe<sub>98.1</sub>, B<sub>0.5</sub>, Cu<sub>0.05</sub>, Al<sub>0.05</sub>

の合金を高周波溶解で溶製後、鑄型に鑄造しインゴットを得た。

これらのインゴットをモーターグラインダで粗粉碎し、ジェットミルでN<sub>2</sub>ガス中で微粉碎を行ない、平均粒度が2.6~3.3 $\mu$ mの微粉末を得た。

この際、インゴットを粗粉碎後、（A）（本発明）にはLiFを0.1wt%、（B）（比較例）には何も添加しないでジェットミルで粉碎した。

この原料粉末を10kOeの磁界中で1.5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形し、得られた圧粉体を1080°C、3時間で焼結し、さらに600°Cで1時間の熱処理を施した。その後、機械加工にて0.2mmの薄物磁石を作成した。

得られた薄物磁石にエポキシ樹脂を50 $\mu$ m厚みで被覆した後、抗折力を測定し、また80°C、90%RHに1000時間晒した後、抗折力を測定した。測定結果を第1表に示す。抗折力試験は下記式による。

第1表に明らかな如く、Fを添加しないと抗折力が大幅に低下したことが分かる。

$$S = 3Pl/2bt^2$$

S = 抗折力（kg/mm<sup>2</sup>）、P = 折れた時に加わった力（k

g）、

t = 磁石厚み (mm)、b = 磁石断面の幅 (mm)

\* \* l = 磁石の支点間距離  
第1表

	抗折力(kg/mm <sup>2</sup> )	
	A(本発明)	B(比較例)
80°C×90%RHに暴露前	35±5	35±5
80°C×90%RHに暴露後	30±5	19±6

### 実施例2

実施例1と同様方法で、磁石化した(A)(本発明)と(B)(比較例)の磁石に、第2表に示す如く、種々の表面処理を行い、80°C×90%RH、1000時間放置後、耐

※食性膜の密着力を基盤目試験(JIS K5400、ASTMD3359-83)に基いて評価し、試験結果を第2表に示す。評価は耐食性膜に僅かでも欠陥が生じた場合を×とした。試験片は20mm×10mm×8mmであった。

第2表

耐食性膜(厚み)	A(本発明)	B(比較例)
エポキシ樹脂(70μm)	○	×
Niめっき(20μm)	○	×
Al-Cr(10μm)	○	×
エポキシ樹脂電着(18μm)	○	×

### 実施例3

実施例1と同様方法で、

$\text{Nd}_{1.0}\text{Pr}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{9.5}\text{B}_7\text{Cu}_{0.06}\text{Al}_{0.05\sim 1.5}\text{X}$

0.5～1.5 (Xが0.01未満の場合は0とする)の磁石を作成した。なお、ハロゲンXはKATX<sub>n</sub>の形で粗粉碎粉末に添加した。No.\*は比較例である。

種々ハロゲンXを添加した磁石から0.2mm×19mm×10mmの薄物磁石を作成し、表面に50μm厚みのエポキシ樹脂を被覆したのち、80°C×90%RHに1000時間暴露した後の抗折強度を、実施例1と同様の方法で測定した。その結果を第3表に示し、20kg/mm<sup>2</sup>以上を○、未満を×で示す。

また、20mm×10mm×8mm寸法の試験片に同様のコーティング後、磁石特性を測定し、PCT試験、60時間、または、80°C×90%RH、1000時間放置後、耐食性膜の密着力

を基盤目試験(JIS K5400、ASTMD3359-83)に基いて評価した。評価は耐食性膜に僅かでも欠陥が生じた場合を×とした。その結果を第3表に示す。

第3表に示すごとく、ハロゲン元素Xを添加しない例(No.6)及びAlの添加量の少ない例(No.1)では、耐皮膜剥離性が所望の特性を満足しないことが分かる。

また、ハロゲン元素Xの限定範囲を越えて添加した例(No.9)及びAlの添加量の多すぎる例(No.5)では、磁気特性が低下することが分かる。

さらに、例(No.11)及び例(No.14)のように、O、重、C量が多すぎる場合は、目的とする耐皮膜剥離性は得られるものの、磁気特性(特にiHc)の低下を招く。従って、この発明の特徴であるCu及びAlとともに添加するハロゲン元素Xの添加効果を得るには、O<sub>2</sub>は2000～8000ppm、Cは200～2000ppmの含有が好ましい。

第 3 表

No	組 成 (wt%)				磁気特性		耐皮膜剥離性		抗折力
	Al	X	O	C	iHc(kOe)	(BH)max(MGOe)	PCT60Hr	80°C×90%RH×1000Hr	
1*	0.05	Cl 0.1	0.35	0.05	12.0	38.5	×	×	○
2	0.15	Cl 0.1	0.36	0.08	13.5	38.0	○	○	○
3	0.3	Cl 0.1	0.45	0.10	14.5	37.0	○	○	○
4	1.0	Cl 0.1	0.40	0.15	16.5	29.0	○	○	○
5*	2.5	Cl 0.1	0.45	0.10	16.8	24.0	○	○	○
6*	0.3	Cl 0	0.35	0.06	14.6	38.5	×	×	×
7	0.3	Cl 0.3	0.40	0.12	12.0	36.5	○	○	○
8	0.3	Cl 0.5	0.43	0.15	10.8	36.0	○	○	○
9*	0.3	Cl 1.3	0.50	0.12	<5.0	<17	○	○	○
10	0.3	Cl 0.1	1.2	0.10	<5.0	35.0	○	○	○
11	0.3	Cl 0.1	0.45	0.3	10.5	36.0	○	○	○
12	0.3	Cl 0.1	0.50	0.6	<5.0	<27	○	○	○
13	0.3	F 0.1	0.40	0.08	14.5	38.0	○	○	○
14	0.3	F 0.1	0.30	0.10	15.5	37.5	○	○	○

## 発明の効果

この発明により得られる焼結永久磁石は、粗粉碎粉にハロゲン元素をハロゲン化物として添加した後、ジェットミルで微粉碎するか、あるいはジェットミルで微粉碎した後、微粉碎粉にハロゲン元素をハロゲン化物として

添加することにより、Cu及びAlとともにハロゲン元素が焼結体中のRに富む粒界析出相に含有されやすくなり、その結果、粒界優先腐食が防止されることにより、

(1) 厚み1mm以下の薄物磁石に加工して、公知の樹脂コーティングや金属膜等で表面処理後、高温高湿の環境

下に暴露した時の抗折強度低下が改善される。

\* 脂、金属膜等の耐食性膜の密着強度の低下が改善されず  
\* くれた耐食性を発揮する。

(2) 表面処理後、高温多湿の環境に暴露した後、樹

---

フロントページの続き

(72)発明者 槇田 顕

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(56)参考文献

特開 昭63-128606 (J P, A)

特開 昭62-188746 (J P, A)